

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-169800

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月29日

D 21 H 19/56
19/20

7003-4L D 21 H 1/28
7003-4L 1/34

A
D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 紙塗工用ラテックス

⑯ 特 願 昭63-316511

⑰ 出 願 昭63(1988)12月16日

⑱ 発 明 者 島 田 芳 樹 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 橋 本 弘 義 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

0. 5 ~ 8 重量%

1. 発 明 の 名 称

紙塗工用ラテックス

2. 特 許 請 求 の 範 囲

下記の重合体ラテックス(A)と重合体ラテックス(B)との混合ラテックスであって、該混合ラテックス中に占める重合体ラテックス(A)の割合が固形分換算の百分率で40~90重量%であることを特徴とする紙塗工用ラテックス。

<重合体ラテックス(A)>

イ. アクリル酸: 20~50重量%

ロ. エチレン性不飽和カルボン酸:

0. 5 ~ 8 重量%

ハ. その他の単量体: 42~79. 5重量%

からなる単量体から合成された重合体ラテックス。

<重合体ラテックス(B)>

イ. アクリル酸アルキルエステル:

20~50重量%

ロ. エチレン性不飽和カルボン酸:

ハ. その他の単量体: 42~79. 5重量%

からなる単量体成分から合成された重合体ラテックスであって、その粒子径が1500~6000Åの範囲であって、かつ最低成膜温度が35~80℃の範囲にある重合体ラテックス。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

<産業上の利用分野>

本発明は紙塗工用ラテックスに関し、さらに詳しくは高い白紙光沢とスティフネスをもち、さらにオフセット印刷におけるインク層肉むらの少ない塗工紙を製造するために有用な材料を提供する。

<従来の技術>

塗工紙、塗工板紙は紙の印刷適性の向上および光沢などの光学的特性の向上を目的として、抄造された原紙表面にカオリンクレー、炭酸カルシウム、サチンホワイト、タルク、酸化チタンなどの顔料、それらのバインダーとしての重合体ラテックスおよび保水剤あるいは補助バインダーとしてのスターチ、ポリビニルアルコール、カルボキシ

メチルセルロース、カゼインなどの水溶性高分子を主構成成分とする水性塗料が塗工されたものである。ここで、バインダーとしての重合体ラテックスとしては従来からスチレンとブタジエンを主要単量体成分として乳化重合されたスチレン-ブタジエン系重合体ラテックス、いわゆるSB系ラテックスが汎用的にもちいられている。

ところで、近年カラー印刷された雑誌類やパンフレット、広告類、包装容器類などの需要の拡大にともなって塗工紙の生産が著しく増大している。その中でより美麗な印刷仕上がりと良好な印刷作業性、手触り感を求める声が強くなり、塗工紙品質において、特に白紙光沢の高さとむらのないインク着肉およびスティフネスの向上が強く求められている。すなわち、塗工紙においては軽量化のニーズに沿って塗工量の少ない微塗工紙や軽量塗工紙（これらのものの塗工量は通常、片面当り5～10 g/m²）の伸張が著しいが、これらは一般的な塗工紙（塗工量は通常、片面当り10～20 g/m²）に較べて白紙光沢が低く、印刷においてはイン

ク着肉のむらを生じやすく、さらにスティフネスが低いという問題がある。白紙光沢が低いこと、インク着肉むらの発生は印刷仕上がりを大きく損なうことになり、また、スティフネスの低さは印刷作業性や手触り感に問題を生ずる。なおここでいうインク着肉むらはインクトラッピングのむらのことである。すなわち、オフセット方式によるカラー印刷では標準的に黒（黒）、藍、赤、黄の4色のインクをもちい、この順序で印刷するが、2色目以降のインクがその前に印刷されたインクの上に重ね刷りされるとき、ロールから塗工紙上に転移するインクの厚みが部分部分でことなり、それがむらとして観察されるのである。そしてこのような現象が現れるのは塗工紙表面の構造的不均一性によってインクビヒクルの吸収性にむらがあるためと理解されている。

このような問題に対して紙塗工用バインダーとしてのSB系ラテックスの改良検討が鋭意おこなわれてきたが、これまで有効な手段を見いだすに至っていない。これは、塗工紙の白紙光沢、イン

ク着肉性、スティフネスの性質がラテックスの設計要素に対して相互に背反的に変化するためである。たとえば、白紙光沢とインク着肉むらの改善にはラテックスポリマー成分としてのブタジエンの割合を多くしてポリマーを軟質化することが有効であるが、そうするとスティフネスが低下してしまう。逆にスティフネスを高めるためにブタジエンの割合を少なくすると白紙光沢が低下し、インク着肉むらを生じやすいものとなり、加えて塗工紙の基本的要求性能であるインクビック抵抗性、すなわちビック強度が大きく低下するという新たな問題を生ずることになる。

〈発明が解決しようとする課題〉

このような状況に鑑み、本発明者らは白紙光沢が高く、インク着肉むらのない美麗な印刷仕上がりを可能にし、かつ高いスティフネスで印刷作業性と手触り感を高度化させた塗工紙の製造を可能にする紙塗工用ラテックスを提供するものである。

〈問題を解決するための手段〉

本発明は、

下記の重合体ラテックス（A）と重合体ラテックス（B）との混合ラテックスであって、該混合ラテックス中に占める重合体ラテックス（A）の割合が固形分換算の百分率で40～90重量%であることを特徴とする紙塗工用ラテックス、

〈重合体ラテックス（A）〉

イ、ブタジエン： 20～50重量%

ロ、エチレン性不飽和カルボン酸：

0、5～8重量%

ハ、その他の単量体： 42～79、5重量%

からなる単量体から合成された重合体ラテックス。

〈重合体ラテックス（B）〉

イ、アクリル酸アルキルエステル：

20～50重量%

ロ、エチレン性不飽和カルボン酸：

0、5～8重量%

ハ、その他の単量体： 42～79、5重量%

からなる単量体成分から合成された重合体ラテックスであって、その粒子径が1500～8000

A' の範囲であって、かつ最低成膜温度が35～80℃の範囲にある重合体ラテックス。

である。以下、本発明を詳細に説明する。

重合体ラテックス(A)を合成するにもちいる単量体成分のうち、ブタジエンは20～50重量%の範囲になくてはならない。この範囲において塗工紙の基本的要求性能であるビック強度を良好な水準に維持させることができる。すなわち、20重量%未満では重合体が脆くなり、50重量%を超えると軟質になり過ぎて凝集力に乏しくなり、いずれの場合もビック強度を実用的水準に発現させることが不可能となる。なお、ブタジエンを20重量%未満にするとラテックス粒子の融合性が低下することに起因してスティフネスはかえって低下する傾向が現れてくる。ブタジエンの好ましい量は25～40重量%の範囲である。

エチレン性不飽和カルボン酸は重合体ラテックスの分散安定性を維持し、かつビック強度を十分に発現させるために必須であり、その量は0.5～8重量%の範囲になくてはならない。0.5重

重量%以下の範囲で含ませることができる。それらの例としては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、スチレンスルホン酸ソーダなどがある。

その他の単量体の例のなかでもっとも代表的かつ有効にもちいられるのはスチレンであり、ついでメタクリル酸メチル、アクリロニトリルである。

重合体ラテックス(A)の粒子径について本発明では特に制限する必然性はないが、種々の品質、物性のバランスの面から考慮すると通常好ましくもちいられるラテックスの粒子径は1000～2500Åの範囲である。

つぎに、重合体ラテックス(B)では、単量体成分のうち、アクリル酸エステルは20～50重量%の範囲になくてはならない。20重量%未満ではビック強度とスティフネスの発現性が乏しくなり、50重量%を超えるとスティフネスの発現

性が乏しくなる。8重量%未満ではラテックスの分散安定性を高い水準で保つことができず、塗料調製や塗工時に種々問題を発生してしまう。また、ビック強度も十分に発現させることができなくなる。8重量%を超えて含ませるとラテックスや塗料の粘度が高くなり過ぎ、また耐水性も損なわれることになる。エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などを挙げるができる。

その他の単量体の例としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸アルキルエステル類、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、イソブレン、2-クロロ-1,3-ブタジエンなどの共役ジエン類がある。また、これら以外の各種の官能性単量体も所望に応じて通常10

性が乏しくなる。

エチレン性不飽和カルボン酸については重合体ラテックス(A)の記述と同様の理由で0.5～8重量%の範囲になくてはならない。また、この単量体の例についても重合体ラテックス(A)の例と同様である。

その他の単量体の例としては重合体ラテックス(A)の記述と同様のものを挙げるができる。中でももっとも好ましく用いられる単量体はスチレンである。なお、これらに加えてブタジエンも所望に応じて使用することができるが、ただし、ブタジエンのように一分子内に二重結合を二つもつような単量体の使用は必要最小限、通常10重量%以下にとどめるべきで、さもないとインク着肉むらを改善する効果が現れなくなる。

重合体ラテックス(B)は以上の単量体の構成要件を満たした上で、さらにその粒子径が1500～6000Åの範囲であって、かつ最低成膜温度が35～80℃の範囲になくてはならない。粒子径が1500Å未満では白紙光沢の改善効

果が発揮されにくくなる。6000A^{*}を超えるラテックスは安定な重合の実施が困難で、製造上問題である。また、最低成膜温度が35℃未満では白紙光沢、スティフネスの向上効果が現れず、80℃を超えるとビック強度が低下し、スティフネスの改善効果が現れなくなる。好ましい粒子径と最低成膜温度はそれぞれ45～70℃、1800～4000A^{*}の範囲である。

以上述べたラテックス(A)とラテックス(B)については従来公知の通常の乳化重合法によって製造される。すなわち、水、界面活性剤、単量体およびラジカル重合触媒を基本組成とする分散系において、単量体を重合体粒子の水分散液とする製造法で、一般的に重合体濃度は40～60重量%の範囲である。界面活性剤としては、脂肪酸せっけん、ロジン酸せっけん、アルキルスルホン酸塩、ジアルキルアールスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアール硫酸塩などのアニオン性界面活性剤、ポリオキシエ

チレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマーなどのノニオン性界面活性剤がある。界面活性剤は通常、アニオン性界面活性剤単独またはアニオン性/ノニオン性の混合系でもちいられ、単量体に対する使用割合としては0.05～2重量%の範囲が一般的である。そして、ラテックス粒子径は界面活性剤の使用割合によって調整することができ、概ねその使用割合を高くするほど生成ラテックスの粒子径は小さくなる。

重合触媒としては酸または還元性物質の存在下でラジカル分解して単量体の付加重合をおこなわせしめるもので、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾビス化合物で、例としては過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、1-アチルハイドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、クメンハイドロパーオキシド

などがあり、とくに過硫酸塩が最も好ましくもちいられる。重合触媒の使用割合は単量体に対して通常0.2～1.5重量%である。なお、重合温度は通常60～90℃の範囲が一般的であるが、重合速度の促進あるいはより低温での重合を望むときには重亜硫酸ソーダ、アスコルビン酸あるいはその塩、エリソルビン酸あるいはその塩、ロンガリットなどの還元剤を重合触媒に組み合わせてもちいる、いわゆるレドックス重合法をもちいることができる。また、所望によって種々の重合調整剤を添加することもしばしばおこなわれる。たとえば、四塩化炭素やメルカプタン類などの重合分子重やゲル分率調整のための連鎖移動剤、カセイソーダ、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムなどのpH調節剤やエチレンジアミン四酢酸ナトリウムなどの各種キレート剤である。

本発明は、重合体ラテックス(A)と重合体ラテックス(B)との混合ラテックスであるが、該混合ラテックス中に占める重合体ラテックス(A)

の割合は固形分換算の百分率で40～90重量%でなければならない。この混合割合が40重量%未満ではビック強度を満足な水準に維持することができず、90重量%を超えるとスティフネス、白紙光沢およびインク層肉むらを改善することができなくなる。

本発明のラテックスを紙塗工用塗料のバインダーとしてもちいるにおいては通常の実施態様でおこなうことができる。すなわち、分散剤を溶解させた水中に顔料類、水溶性高分子、各種添加剤とともにラテックスを混合し、均一分散液とする態様であり、ラテックス(A)とラテックス(B)とはあらかじめ混合しておいても、塗料調製時に別々に加えてもよい。そして、この塗料は各種ブレードコーター、ロールコーターなど通常の方法によって原紙に塗工することができる。なお、本発明のラテックスは微塗工紙や軽量塗工紙に限らず、当然通常の塗工紙や塗工板紙の品質向上のために有用に使用することができる。

〈実施例および比較例〉

つぎに実施例および比較例に基づき具体的に本発明を説明するが、本発明が以下の実施例にのみ限定されないことはいうまでもない。なお、文中の部および％は重量に基づく。

(1) 重合体ラテックスの調製

かくはん装置と温度調節用ジャケットを取り付けた耐圧反応容器に第1表の初期仕込組成の欄に示した水、界面活性剤およびイタコン酸の所定量を仕込み、内温を80℃に昇温し、つぎに同表に示した単量体混合物と触媒水溶液とをそれぞれ5時間と6時間をかけて一定の流量で添加した。この間、温度は80℃一定に保っておく。添加終了後、内温を95℃に上げてから1時間保ったのち冷却した。かくして生成した重合体ラテックスをカセイソーダでpHを7に調整してからスチームストリッピング法により未反応の単量体を除去し、200メッシュのろ布でろ過した。なお、すべての重合体ラテックスは最終的に固形分濃度が50％になるように調整し、以下の試験に供した。

これら重合体ラテックスの粒子径と最低成膜温

度はつぎの方法によって測定し、その結果を第1表に掲げた。

粒子径の測定:

光散乱法粒度分析計(シーエヌウッド社製モデル6000)により重合体ラテックスの粒子径を測定した。

最低成膜温度の測定:

温度23℃、相対湿度65%の恒温恒湿室に設置した温度勾配法最低成膜温度測定装置(高林理化精製)をもちいて以下の手順に従って測定した。

所定の温度勾配をもつように調節したアルミニウム板上に厚さ約100ミクロン、幅約3cmになるようにラテックスを均一に流延する。乾燥したラテックスの幅方向中心部分2cmの成膜状態を観察し、亀裂の発生しない最低温度をラテックスの最低成膜温度とする。

(2) 実施例および比較例

(1)で調製した重合体ラテックスをもちいて紙塗工用バインダーとしての性能評価を実施した。なお、塗工塗料は第2表に示した配合で、不揮発

分濃度が55％になる水量で高速かくはん機で調製した。この塗料をもちいての塗工紙の調製条件を第3表に示した。

以下余白

第2表 塗工塗料の配合組成(乾燥重量部)

配合剤	配合量(部)
1級クレー ¹⁾	80
軽質炭酸カルシウム ²⁾	20
分散剤 ³⁾	0.3
ピロリン酸ソーダ	0.1
酸化スターチ ⁴⁾	10
ラテックス	10

(注) 1) エンゲルハード社製「ウルトラホワイ
ト90」

2) 奥多摩工業社製「タマパールTP-2
22H」

3) 東亜合成化学社製「アロンT-40」

4) 王子ナショナル社製「王子エースB」

第3表 塗工紙調製条件

塗工原紙	坪量50g/m ² 中質塗工原紙
塗工機	ベンチゲートロールコーター
塗工速度	80m/分
乾燥条件	熱風140℃
塗工量	片面8g/m ² ずつ両面塗工
スーパーカレンダー条件	
機 種	ユリロール機械社製ベンチスーパーカレンダー
温 度	50℃
圧 力	150Kg/cm
通紙回数	2回

0.2ccを繰っておく。次に圧胴に塗工紙をセットし、№2ロールで1色目を印刷した後、10秒間置いてから№4ロールで2色目を印刷する。印刷された塗工紙の目視観察をおこない、むらの少ないものから◎、○、△、×、××の順に格付けした。

スティフネス:

抄紙方向に切り出した幅15mmの短冊型塗工紙試験片をもちい、常法によりクラークスティフネステスター(熊谷理機社製)により臨界長を求めた。数値が大きいほどスティフネスが高い。

第4表に実施例としての試験結果を、第5表に比較例としての試験結果を掲げた。これより明らかなように、本発明のラテックスをバインダーとしてもちいた塗工紙は白紙光沢、ビック強度、インク着肉むら、スティフネスが高度にバランスされたものであることが理解される。これに対して比較例ではいずれかの物性において不十分なものであった。

〈発明の効果〉

調製した塗工紙の白紙光沢、ビック強度、インク着肉むらおよびスティフネスは以下の方法によって評価した。

白紙光沢:

村上式GM-26D型光沢度計により測定した。光の入射、反射角度は7.5°にする。

ビック強度:

常法に従いRI印刷試験機(明製作所製)をもちいて、印刷インク(東華色業社製SDスーパーデラックス50紅B; タック値18)0.4cc5回重ね刷りをおこない、ゴムロールに現れたビッキング状態を別の台紙に裏取りし、その状況を観察する。評価は10点評価法でおこない、ビッキング現象の少ないものほど高得点とした。

インク着肉むら:

RI印刷試験機によるトラッピング試験の方法をもちい、以下の手順で実施した。

№2ロールに黄インク(東洋インキ社製「TKニューブライトG」)0.4cc、№4ロールに紅インク(東洋インキ社製「TKニューブライトG」)

本発明の紙塗工用ラテックスは十分なビック強度を維持した上で、白紙光沢、スティフネスが高く、しかもインク着肉むらの少ない高品質の塗工紙を製造するために有用なものである。

第1表

重合体ラテックス分類	実施例ラテックス (A)			実施例ラテックス (B)			参考例ラテックス		
重合体ラテックス No	a	b	c	d	e	f	g	h	i
1. 初期仕込組成 (部)									
水	70	70	70	70	70	70	70	70	70
界面活性剤 (注)	2.6	2.6	3.4	1.4	0.8	0.5	0.6	4.4	1.4
イタコン酸	2.0	2.5	2.5	2.0	2.0	2.5	2.5	2.0	2.0
2. 単量体混合物組成 (部)									
スチレン	42.0	38.5	34.5	56.0	60.0	57.5	55.5	56.0	38.0
メタクリル酸メチル	20.0	15.0	10.0	--	10.0	--	20.0	--	10.0
アクリロニトリル	--	6.0	10.0	--	--	--	--	--	--
ブタジエン	36.0	27.0	43.0	--	--	--	22.0	--	--
アクリル酸エチル	--	5.0	--	42	18.0	30.0	--	42.0	40.0
アクリル酸ブチル	--	--	--	--	10.0	10.0	--	--	10.0
四塩化炭素	8.0	6.0	8.0	--	--	--	6.0	--	--
トードシルメルカプタン	--	--	0.1	0.2	0.2	0.2	--	0.2	0.2
3. 触媒水溶液組成 (部)									
水	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
界面活性剤 (注)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
カセイソーダ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
過硫酸ソーダ	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
調製ラテックスの性状									
粒子径 (Å)	1750	1880	1610	2220	3000	3880	3290	1030	2370
最低成膜温度 (°C)	3	18	0	53	65	47	57	49	18

(注) 界面活性剤: アルキルベンゼンスルホン酸ソーダの2.5%水溶液

第4表

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
ラテックス配合						
ラテックス (A)	a	b	c	a	b	c
ラテックス (B)	d	f	e	e	d	f
(A) / (B) 混合比	60/40	80/20	50/50	70/30	70/30	60/40
塗工紙物性						
白紙光沢 (%)	55	49	62	53	46	66
ドライビック強度	8	8	8	9	9	10
インク着肉むら	◎	○	◎	○	◎	◎
スティフネス (mm)	143	150	146	145	152	140

第5表

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
ラテックス配合							
ラテックス (A)	a	b	c	--	g	a	a
ラテックス (B)	--	--	--	d	--	h	i
(A) / (B) 混合比	100/0	100/0	100/0	0/100	100/0	60/40	60/40
塗工紙物性							
白紙光沢 (%)	38	39	45	68	42	50	40
ドライビック強度	9	8	10	4	5	7	8
インク着肉むら	△	××	◎	◎	××	△	○
スティフネス (mm)	134	150	128	125	137	138	136